



FR 00 1669
EU

REC'D 23 AUG 2000
WIPO PCT

#2

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 13 JUIN 2000

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE

26 bis, rue de Saint Petersbourg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES

18 JUIN 1999

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

9907728

DÉPARTEMENT DE DÉPÔT

75 INPI PARIS

DATE DE DÉPÔT

18 JUIN 1999

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

brevet d'invention demande divisionnaire
 certificat d'utilité transformation d'une demande de brevet européen



demande initiale

brevet d'invention

Établissement du rapport de recherche

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

" PROCÉDE DE FRACTIONNEMENT D'UNE HUILE DE CUISSON "

3 DEMANDEUR (S) n° SIREN

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

code APE-NAF

Forme juridique

De VITTORI Carlo

Nationalité (s) Suisse

Adresse (s) complète (s)

Pays

CH-6967 DINO

SUISSE

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

oui non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

requise pour la 1ère fois

requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n°

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire)

PIIROUX, Guy
Mandataire depuis n° 93-3015

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITE

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR
(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

990 7728

TITRE DE L'INVENTION :

" PROCÉDÉ DE FRACTIONNEMENT D'UNE HUILE DE CUISSON "

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

BRUDER Michel ou PUIROUX Guy
Conseils en Propriété Industrielle
CABINET BRUDER
46 Rue Decamps
75116 PARIS

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

De VITTORI Carlo

CH-6967 DINO
SUISSE

MAJEWSKI Wieslaw

"Le Méridien"
4, Terrasse des Vosges
54520 LAXOU - FRANCE

PERRUT Michel

25, rue de Santifontaine
54000 NANCY - FRANCE.

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire Paris, le 18 Juin 1999

PUIROUX Guy
Mandatitaire agréé n° 93-3015

VIT-FR-1

La présente invention se rapporte à un procédé industriel de fractionnement de mélanges de lipides à l'aide d'un solvant porté à pression supercritique, c'est-à-dire un fluide en état supercritique ou un liquide subcritique, en 5 vue d'obtenir, à partir d'huiles de cuisson usagées, une huile raffinée, décolorée et désodorisée, et débarrassée des produits d'oxydation et autres produits de dégradation formés au cours de l'utilisation de ces huiles.

La consommation d'aliments frits, notamment de pommes 10 de terre frites, a fortement crû dans la plupart des pays développés, avec le développement de nouveaux types de restauration et de nouveaux aliments cuits industriellement. Ceci a logiquement induit une forte croissance de la 15 production d'huiles de friture usagées. Ces dernières représentent un volume important de déchets, se chiffrant en centaines de milliers de tonnes par an en Europe, constituant une menace potentielle très sérieuse de pollution des eaux de surface. Comme actuellement une 20 réutilisation n'est pas envisageable, elles sont généralement détruites par incinération et seul leur pouvoir calorifique est éventuellement récupéré.

La présente invention a pour but de proposer un procédé de traitement industriel de ces huiles de cuisson usagées afin d'obtenir une huile raffinée susceptible d'être 25 utilisée comme composant d'aliments pour les animaux, en particulier pour les volailles.

Cette huile raffinée doit donc être exempte de produits susceptibles de nuire à la santé des animaux ainsi nourris,

et doit de plus être obtenue avec un coût compatible avec une exploitation industrielle. Bien entendu cette huile raffinée ne devra pas non plus représenter de risques pour le consommateur de la viande des animaux ainsi nourris, ni 5 apporter de mauvais goûts à cette viande. Il est donc essentiel d'éliminer les produits de dégradation de l'huile qui se forment en cours de cuisson et en particulier ceux qui confèrent à l'huile une couleur foncée, voire noire, et une odeur caractéristique très écoeurante qui caractérisent 10 par exemple les huiles de friture après une utilisation prolongée.

Le procédé suivant l'invention fera appel à un procédé de séparation utilisant un fluide à pression supercritique.

On sait en effet que les corps sont généralement connus 15 sous trois états : solide, liquide et gazeux. On passe de l'un à l'autre en faisant varier la température et/ou la pression. Or il existe un point au-delà duquel on peut passer de l'état liquide à l'état vapeur sans passer par une ébullition, ou à l'inverse par une condensation, mais de 20 façon continue : ce point est appelé le point critique.

Dans ces conditions un fluide en état supercritique est un fluide qui se trouve dans un état caractérisé soit par une pression et une température respectivement supérieures à la pression et à la température critiques dans le cas d'un 25 corps pur, soit par un point représentatif (pression, température) situé au-delà de l'enveloppe des points critiques représentés sur un diagramme (pression, température) dans le cas d'un mélange. Un tel fluide

présente, pour de très nombreuses substances, un pouvoir solvant élevé sans commune mesure avec celui observé pour ce même fluide lorsqu'il se trouve à l'état de gaz comprimé. Il en est de même des liquides dits "subcritiques", c'est-à-
5 dire qui se trouvent dans un état caractérisé soit par une pression supérieure à la pression critique et par une température inférieure à la température critique dans le cas d'un corps pur, soit par une pression supérieure aux pressions critiques et une température inférieure aux
10 températures critiques des composants dans le cas d'un mélange.

Les variations importantes et modulables du pouvoir solvant de ces fluides sont d'ailleurs utilisées dans de nombreux procédés d'extraction (solide/fluide), de
15 fractionnement (liquide/fluide), de chromatographie analytique ou préparative, de traitement des matériaux (céramiques, polymères). Des réactions chimiques ou biochimiques sont également réalisées dans de tels solvants.

Parmi les différents solvants qui sont utilisables
20 sous une pression supercritique le dioxyde de carbone est tout particulièrement intéressant en raison de sa pression critique de 7,4 MPa et de sa température critique de 31°C, qui en font un solvant préféré dans de nombreuses applications, d'autant qu'il ne présente pas de toxicité et
25 qu'il est disponible à très bas prix et en très grande quantité. En tant que solvant non polaire, le dioxyde de carbone porté à pression supercritique est parfois additionné d'un co-solvant constitué d'un solvant organique

polaire qui modifie le pouvoir solvant de façon notable surtout vis-à-vis de molécules présentant une certaine polarité, l'éthanol étant souvent utilisé à cette fin.

L'un des avantages principaux des procédés dans 5 lesquels on utilise un fluide à pression supercritique en tant que solvant réside dans la facilité de réaliser la séparation entre le solvant et les extraits et solutés recueillis, ainsi qu'il a été décrit dans de nombreuses publications et, pour certains aspects importants de mise en 10 oeuvre, dans le brevet français FR-A-2 584 618. Les propriétés intéressantes de ces fluides sont d'ailleurs utilisées en extraction solide-fluide et fractionnement liquide-fluide, ainsi qu'il est décrit dans le document cité précédemment.

15 Le fractionnement des lipides par un fluide à pression supercritique a été décrit dans l'état antérieur de la technique, et on pourra se référer à un ouvrage récent "Supercritical Fluid technology in Oil and Lipid Chemistry" édité par J.W. KING et G.R. LIST. On a ainsi utilisé du 20 dioxyde de carbone pur comme solvant des glycérides afin d'extraire les huiles de différentes sources naturelles telles que les graines oléagineuses. Les opérations de fractionnement de lipides à l'aide de solvants à pression supercritique se heurtent souvent à de sérieuses difficultés 25 de mise en oeuvre, car les phases initiales ou résultantes sont souvent très pâteuses, ce qui rend le contact avec le fluide solvant difficile voire impossible à réaliser. Certains dispositifs ont été décrits pour traiter ce

problème, comme par exemple un système d'extracteur à jet proposé par EGGLERS E., WAGNER H., ("Proceedings of the Third International Symposium on Supercritical Fluids") pour déshuiler une lécithine de soja. Toutefois ce système ne 5 comprend au plus qu'un étage théorique et on ne peut réaliser ainsi un fractionnement de composés très voisins requérant un nombre élevé de plateaux théoriques généralement mis en oeuvre sur des colonnes multiétages à plateaux perforés ou garnissage fonctionnant à contre- 10 courant. Cette méthode s'avère très performante ; cependant si elle est bien adaptée au traitement d'huiles de haute qualité et de prix élevé destinées à la diététique ou à la pharmacie, elle est d'un prix de revient souvent trop élevé pour assurer industriellement la purification de déchets 15 comme les huiles de cuisson.

On a également proposé une autre méthode de fractionnement des lipides, notamment décrite dans le brevet américain US-A-5 759 549, dans lequel on adsorbe le mélange à fractionner sur un solide poreux, duquel les différents 20 composants sont extraits successivement par un fluide à pression supercritique dont le pouvoir solvant et la polarité sont successivement augmentés. Ce procédé, dont le concept a été utilisé depuis plusieurs années, est connu sous le nom d'"extrographie". On notera que ce procédé peut 25 être mis en oeuvre avec une haute sélectivité, par combinaison de la sélectivité du solide adsorbant et de celle du solvant à pression supercritique, mais requiert des

moyens complexes et ne peut être mis en oeuvre qu'en mode batch, ce qui induit des frais opératoires très élevés.

La présente invention a pour but de proposer un procédé permettant, à des fins de production industrielle, 5 d'effectuer le fractionnement d'huiles de cuisson usagées en vue d'obtenir une huile raffinée et un résidu représentant un volume limité par rapport à la charge, à l'aide d'un solvant porté à pression supercritique, en utilisant une installation très simple et de mise en oeuvre peu onéreuse.

10 La présente invention a ainsi pour objet un procédé de fractionnement d'une huile de cuisson, notamment d'une huile de friture, au moyen d'un solvant à pression supercritique caractérisé en ce qu'il comporte les étapes consistant à :

- mettre en contact, dans un mélangeur, l'huile de 15 cuisson avec le solvant à pression supercritique,
- séparer le mélange obtenu en deux phases dans un décanteur, à savoir une phase légère et une phase lourde,
- décomprimer la phase légère et la phase lourde, de façon à récupérer le solvant et, respectivement, l'huile 20 traitée et les résidus de traitement.

Suivant l'invention ce fractionnement est réalisé sur un équipement consistant en un ensemble de type "mélangeur-décanteur" constitué d'un mélangeur au sein duquel l'huile à traiter et le solvant à pression supercritique sont 25 intimement mélangés, et d'un décanteur maintenu à une pression inférieure ou égale à celle régnant dans le mélangeur, au sein duquel le mélange diphasique ainsi réalisé est séparé en ses deux phases, à savoir la phase

lourde, constituée du résidu d'huile non extrait et d'une faible concentration de solvant à pression supercritique qui y est dissous, et la phase légère, constituée du fluide à pression supercritique et des composants de l'huile qui s'y 5 sont dissous.

La phase lourde est avantageusement recyclée, pour partie, dans le mélangeur, et pour partie décomprimée jusqu'à la pression atmosphérique et constitue le résidu qui est très foncé et malodorant.

10 Dans un mode de mise en œuvre de l'invention le fluide à pression supercritique est constitué d'un mélange d'un solvant organique dans le dioxyde de carbone. Dans ce cas, une faible quantité de ce solvant organique est encore présente dans le résidu après décompression de la phase 15 lourde et sera séparée, dans un évaporateur classique par exemple, afin que le résidu puisse être plus facilement manipulé et éventuellement détruit, et que le solvant organique ainsi récupéré puisse être recyclé. Un tel solvant organique pourra être constitué notamment d'un hydrocarbure 20 léger comptant entre 2 et 5 atomes de carbone, tel que notamment l'éthane le propane et le butane. La pression de mise en œuvre sera comprise entre 7,4 MPa et 50 MPa et plus favorablement entre 20 MPa et 40 MPa, la température étant comprise quant à elle entre 0°C et 80°C. Un tel solvant 25 pourra également être constitué d'un alcool, tel que notamment l'éthanol, ou d'une cétone, telle que notamment l'acétone, ou d'un ester, tel que notamment l'acétate d'éthyle.

La phase légère est décomprimée afin d'opérer la séparation du solvant de l'huile traitée qui constitue l'extrait. On rappellera que l'état antérieur de la technique propose des moyens permettant d'optimiser la 5 séparation entre le solvant et l'extrait, en particulier grâce aux dispositifs décrits dans le brevet français FR-A-2.584.618, déjà cité. L'huile extraite se trouve ainsi débarrassée des produits de dégradation résultant de l'utilisation de l'huile initiale comme milieu de friture, 10 en particulier de ceux qui lui donnent une couleur foncée, voire noire, et une odeur caractéristique très écoeurante.

On décrira ci-après, à titre d'exemple non limitatif, une forme d'exécution de la présente invention, en référence au dessin annexé sur lequel la figure unique représente, de 15 façon schématique, une installation permettant de mettre en oeuvre le procédé suivant l'invention.

Cette installation comprend essentiellement un mélangeur 1 dont la sortie A alimente un séparateur 3. Le mélangeur 1 est constitué d'un récipient cylindrique d'un 20 diamètre de 58 mm et d'une hauteur de 1 m qui est rempli d'un garnissage d'acier inoxydable de type "Intalox" de 10 mm d'épaisseur et qui est doté d'une double-enveloppe permettant la circulation d'un fluide caloporeur. L'entrée B du mélangeur 1 est reliée à une pompe volumétrique à 25 membrane 5 qui alimente celui-ci en huile de cuisson à purifier, après que cette dernière ait été portée à une température suffisante pour lui conférer une fluidité permettant son pompage. L'entrée B du mélangeur 1 est

également reliée à un échangeur 7 qui est lui même relié à deux pompes, à savoir une pompe volumétrique à membrane 9 qui délivre le solvant, en l'espèce du dioxyde de carbone, et une pompe 11 de même type qui fournit un co-solvant, en 5 l'espèce de l'éthanol, qui est contenu dans un réservoir 13. La pompe 9 comprime le dioxyde de carbone à sa pression supercritique, et l'échangeur 7 assure le réchauffage du solvant et du co-solvant. Après mélange le fluide admis dans le séparateur 3 est décanté dans celui-ci et est maintenu à 10 une pression voisine, ou légèrement inférieure, de celle régnant dans le mélangeur 1.

Le raffinat sort en R au pied du séparateur 3, et est décomprimé jusqu'à la pression de recyclage du fluide, soit environ 4,5 Mpa, dans un récipient 15 au sein duquel a lieu 15 la détente, à une pression inférieure à celle régnant dans le séparateur 3, ce qui permet le dégazage du liquide et le recyclage partiel du solvant vaporisé. Le solvant chargé en extrait sort en tête S du séparateur 3, et est décomprimé via une vanne 17 de type déverseur. La baisse de pression 20 entraîne la démixion du mélange qui est admis dans un ensemble de séparateurs 19,21,23 constitués, selon le système décrit dans le brevet français FR-A-2 584 618, déjà cité, de chambres cycloniques permettant la séparation totale de la phase liquide et de la phase gazeuse avec 25 apport de chaleur via les parois des séparateurs dont la double-enveloppe est parcourue par de l'eau chaude, ce qui permet d'apporter l'enthalpie requise pour assurer la vaporisation du solvant.

La phase liquide collectée dans les séparateurs 19,21,23 est soutirée, à pression atmosphérique, via un système de sas respectivement 25,27,29. Le solvant ainsi débarrassé de l'extrait et d'une partie du co-solvant est 5 liquéfié dans un condenseur double-tube 31 dont le tube extérieur est parcouru par un mélange eau-éthylène glycol refroidi vers 0°C, et stocké à l'état liquide vers 5°C dans un réservoir 33 dont le niveau est maintenu stable par un appoint de dioxyde de carbone depuis une citerne extérieure 10 et qui est relié à la pompe 9.

Comme le procédé requiert un débit d'huile important pour améliorer le contact entre l'huile et le fluide à pression supercritique, on notera qu'il est utile de recycler une partie du raffinat dans la charge, afin 15 d'augmenter le rendement d'extraction en composés valorisables.

EXAMPLE 1: Traitement d'une huile de friture usagée dans un mélangeur-décanteur :

On a traité dans une telle installation un mélange 20 d'huiles de friture collectées auprès de différents utilisateurs, principalement des restaurants cuisant des pommes de terre frites. Cette huile se présente sous la forme d'un produit visqueux, de couleur brune très foncée et exhalant une odeur écoeurante caractéristique, telle qu'on 25 peut la rencontrer dans certaines cuisines de restaurant mal ventilées.

Sa composition n'est pas connue de façon précise, mais elle est constituée d'un mélange de corps gras d'origine

végétale : huiles de tournesol, de colza et d'arachide et huile de palme partiellement hydrogénée. Afin de la rendre facilement pompable, elle a été disposée dans un récipient chauffé à 60°C. Elle a ensuite été injectée par la pompe 5 dans l'installation décrite précédemment et a été mélangée dans le mélangeur 1 à un flux de fluide à pression supercritique constitué de dioxyde de carbone fourni par la pompe 5, avec une addition d'un co-solvant constitué d'éthanol fourni par la pompe 11 dans les conditions suivantes :

— Débit d'huile de friture à traiter : 4 kg/h

— Débit de dioxyde de carbone : 41,3 kg/h

— Débit d'éthanol : 3 kg/h

— Pression dans le mélangeur 1 et le séparateur 3 : 25 MPa

— Température dans le mélangeur 1 et le séparateur 3 : 50°C

— Pression dans les séparateurs 19,21,23 après détente du fluide : 4,5 MPa

Dans ces conditions, on obtient en sortie des sas 25,27,29 un extrait qui, après élimination de l'éthanol entraîné dans un évaporateur rotatif sous vide, se présente comme une huile jaune orangé, limpide et quasiment sans odeur.

Le résidu se présente par contre comme un liquide visqueux brun foncé avec une odeur encore plus écoeurante que celle de l'huile initiale. Sur une période de deux

heures, il a été injecté 8 kg d'huile usagée, et collecté 2,8 kg d'huile raffinée et 5,2 kg de résidu.

EXEMPLE 2: Traitement d'une huile de friture usagée dans un mélangeur-décanteur avec recyclage partiel du 5 résidu :

On procède de la même manière que dans le cas de l'exemple précédent. Toutefois, la température dans le mélangeur 1 est portée à 70°C et on traite non plus l'huile usagée brute seule, mais on recycle environ 96% du résidu, 10 le débit de l'huile injectée étant porté à 28 kg/h.

Dans ces conditions, l'extrait obtenu après élimination de l'éthanol, se présente comme une huile légèrement plus orangée que celle obtenue précédemment, mais toujours limpide et quasiment sans odeur. Le résidu est d'un aspect 15 analogue à celui obtenu antérieurement. Sur une période de huit heures, il a été traité 18 kg d'huile usagée, et collecté 10,4 kg d'huile raffinée et 7,6 kg de résidu.

On comprend donc que le recyclage partiel du résidu permet une augmentation sensible du rendement final 20 d'extraction de l'huile raffinée par rapport à l'huile initiale, qui atteint donc 58%, au lieu de 35% dans le cas décrit à l'exemple précédent.

REVENDICATIONS

1.- Procédé de fractionnement d'une huile de cuisson, notamment d'une huile de friture, au moyen d'un solvant à 5 pression supercritique, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes consistant à :

- mettre en contact, dans un mélangeur, l'huile de cuisson avec le solvant à pression supercritique,
- séparer le mélange obtenu en deux phases dans un 10 décanteur, à savoir une phase légère et une phase lourde,
- décomprimer la phase légère et la phase lourde de façon à récupérer le solvant et, respectivement, l'huile traitée et les résidus de traitement.

2.- Procédé suivant la revendication 1 caractérisé en 15 ce que le fluide à pression supercritique est constitué de dioxyde de carbone.

3.- Procédé suivant la revendication 2 caractérisé en ce que le fluide à pression supercritique est constitué d'un 20 mélange d'un solvant organique dans le dioxyde de carbone à une pression comprise entre 7,4 MPa et 50 MPa, et plus favorablement entre 20 MPa et 40 MPa et à une température comprise entre 0°C et 80°C.

4.- Procédé suivant la revendication 3 caractérisé en ce que le solvant est un hydrocarbure léger comptant entre 2 25 et 5 atomes de carbone, tel que notamment l'éthane le propane et le butane.

5.- Procédé suivant la revendication 3 caractérisé en ce que le solvant est un alcool, et plus favorablement de l'éthanol.

6.- Procédé suivant la revendication 3 caractérisé en ce que le solvant est une cétone, et plus favorablement de l'acétone.

7. Procédé suivant la revendication 3 caractérisé en ce que le solvant est un ester, et plus favorablement de l'acétate d'éthyle.

10 8.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la phase lourde est recyclée en partie avec la charge initiale constituée par l'huile de cuisson à traiter.

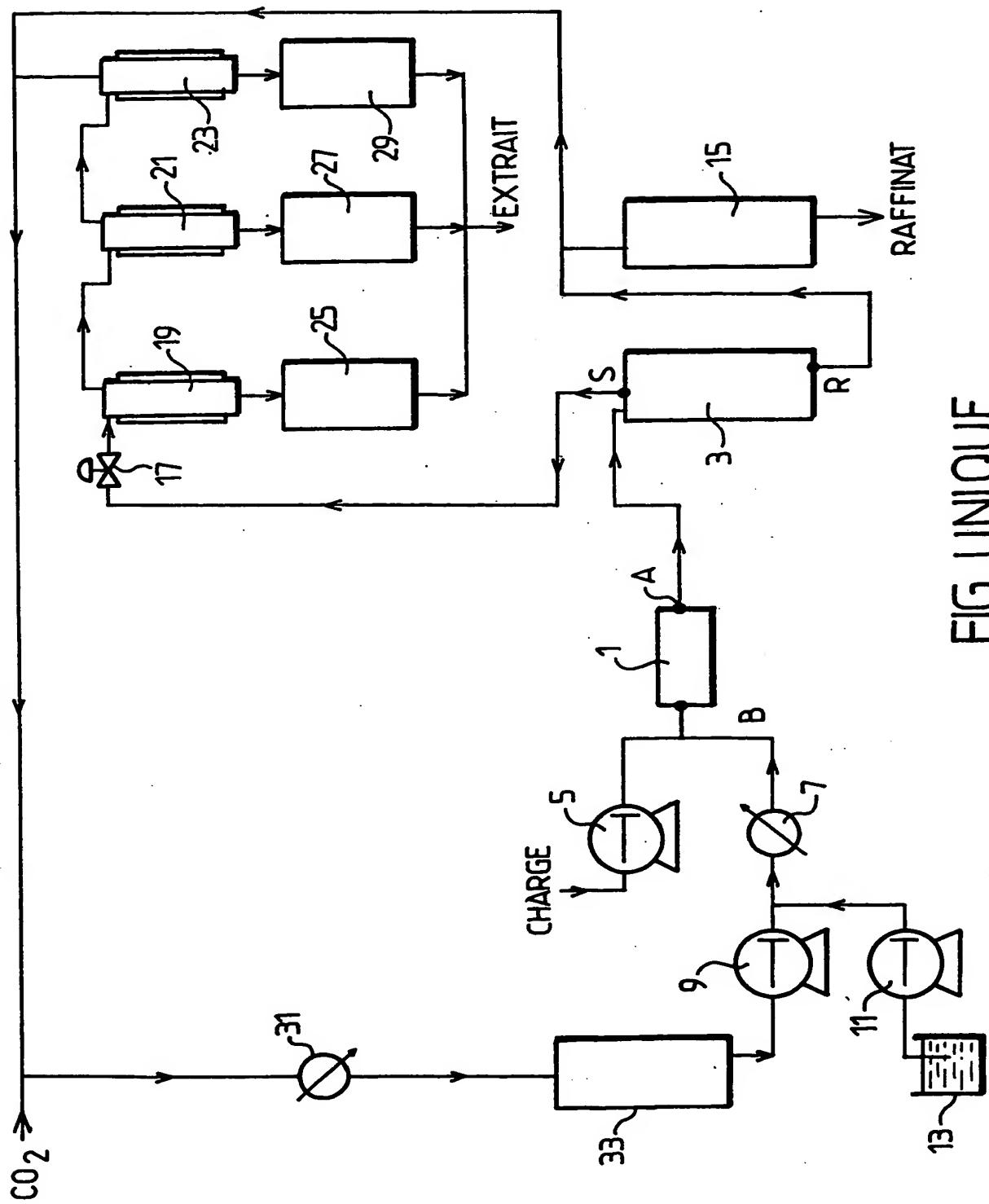


FIG. UNIQUE

